

W2105-01

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

Patent number: JP10090892
Publication date: 1998-04-10
Inventor: OKAZAKI YASUYUKI; KAWAHARA KEIZO;
NAGAHARA SHIGENORI
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: C08F2/50; C08L57/00; G03F7/00; G03F7/027;
G03F7/033; C08F2/46; C08L57/00; G03F7/00;
G03F7/027; G03F7/033; (IPC1-7): G03F7/033;
C08F2/50; C08L57/00; G03F7/00; G03F7/027
- european:
Application number: JP19960243228 19960913
Priority number(s): JP19960243228 19960913

Report a data error here

Abstract of JP10090892

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve resistance to water-babe ink by using a small amt. of a diene polymer or oligomer contg. hydrophilic groups as a hydrophilic component. **SOLUTION:** This photosensitive resin compsn. contains a polymer and/or an oligomer having -COOM and/or -SO₃ M (M is an amine, ammonium or an amino compd.) as at least a terminal group and a conjugated diene skeleton as a hydrophilic component. The hydrophilic polymer is preferably polybutadiene contg. amino groups, a nitrile-butadiene copolymer contg. amino groups, a styrene-butadiene copolymer-contg. amino groups, polyisoprene contg. amino groups or polychloroprene contg. amino groups. The polymer preferably has an amino group at a terminal. Two or more kinds of such polymers may be used in combination. A polymer having carboxyl or sulfonic acid groups in a side chain may further be contained as a hydrophilic polymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-90892

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50
C 0 8 L 57/00		C 0 8 L 57/00
G 0 3 F 7/00	5 0 2	G 0 3 F 7/00
7/027		7/027
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 7 頁)		

(21) 出願番号 特願平8-243228

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月13日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 岡崎 恭行

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 河原 恵造

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 永原 重徳

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】柔軟で高いゴム弾性を有し、水現像が可能でかつ耐インキ性および画像再現性が優れた感光性樹脂組成物を得ること。

【解決手段】疎水性成分、親水性成分、光反応性基を有する化合物および光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物において、親水性成分として少なくとも末端に-CO O M基および/または-SO₃ M基(但し、Mはアミン、アンモニウム、アミノ化合物を示す。)を有する共役ジエン骨格のポリマーおよび/またはオリゴマーを含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)疎水性成分、(B)親水性成分、(C)光反応性基を有する化合物および(D)光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物において、親水性成分(B)として少なくとも末端に-COOM基および/または-SO₃M基(但し、Mはアミン、アンモニウム、アミノ化合物を示す。)を有する共役ジエン骨格のポリマーおよび/またはオリゴマーを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特にゴム弾性を有し、水現像が可能で、かつ耐インキ性の優れたフレキシ印刷用として有用な感光性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、水系の現像液で現像が可能でありながら、水系のインクを用いて印刷した場合に高い耐久性を有する印刷版に適した感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のフレキシ印刷用感光性樹脂版としては有機溶剤で現像するものが知られているが、これらの印刷版は毒性、引火性など人体および環境への安全性に問題があった。そのためこれに代わるものとして、水現像可能な感光性樹脂組成物が提案されている。たとえば、共役ジエン系炭化水素と α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸またはその塩を必須成分とし、これにモノオレフィン系不飽和化合物とを含む共重合体と光重合性不飽和単量体、光増感剤を含有する感光性樹脂組成物を用いる方法(特開昭52-134655号公報、特開昭53-10648号公報、特開昭61-22339号公報参照)や共役ジエン系炭化水素重合体又は共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物との共重合体と親水性高分子化合物、非気体性エチレン性不飽和化合物および光重合開始剤を必須成分として含有する感光性エラストマー組成物(特開昭60-211451号公報参照)、 α 、 β -エチレン性不飽和基を含有する疎水性オリゴマー、エラストマー水膨潤性物質及び光重合開始剤を必須成分として含有する感光性樹脂組成物(特開昭60-173055号公報参照)等がある。

【0003】また、刷版の機械的強度、反発弾性等の性能の向上を目的として、硬質の有機微粒子を含有する感光性樹脂組成物(特開昭63-8648号公報参照)、水現像性の付与、水性インク耐性の付与、及び印刷性の向上を目的として、架橋性樹脂微粒子を含有する感光性樹脂組成物(特開平2-175702号公報、特開平3-228060号公報、特開平4-293907号公報、特開平4-293909号公報、特開平4-294353号公報、特開平4-340968号公報、特開平5-32743号公報、特開平5-150451号公報、特開平5-204139号公報参照)、刷版のインキ受容性向上を目的として2相構造を有し、ジアゾ化合

物、重クロム酸塩を連続相に含み、分散相が10 μ m以下の粒子を含有する感光性樹脂組成物(特開昭59-36731号公報参照)等がある。

【0004】上記組成物において、特開昭52-134655号、特開昭53-10648号、特開昭61-22339号公報では、水系現像液、例えばアルカリ水溶液、またはアルカリ水溶液-有機溶剤系による現像が可能であるが、pH5.0~9.0のいわゆる生活用水による現像が困難であり、かつレリーフ部の耐インキ性が充分でないなど問題点を含んでいる。また上記組成物において、特開昭60-211451号、特開昭60-173055号公報では、水系現像を可能にするためには親水性成分が連続相に含まれていなくてはならず、その場合親水性成分の含有量は熱力学的安全性上、分散相形成成分含有量より多くする必要がある。この場合もまた水現像性とレリーフ部の耐インキ性の両立は困難である。また、特開平7-168358号公報では、疎水性成分と少量の親水性成分を共存させることにより水現像性と耐インキ性を両立したが、刷版硬度が高いこと等の問題を残している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記発明などに記載された感光性樹脂組成物は版組成物中にカルボキシル基やそのアルカリ金属塩類を導入することにより、炭酸ナトリウムや硼砂などを添加したアルカリ水溶液または中性の水による現像が可能となった。しかしこれら組成物は、親水性成分の水に対しての親和性を上げるあまり硬化後の印刷用刷版も親水性が高くなり、フレキシ印刷で多く用いられる水系のインクで印刷を行うと、印刷用刷版が水により膨潤や軟化し、大量の印刷を行った際には、印刷途中で印刷物の微細部分の再現性や色調が変わったり、場合によっては刷版の微細部分が欠落し刷版として使用できなくなるといった問題が起り、水現像の感光性樹脂版の普及の妨げとなっていた。また、近年、段ボール印刷用途、高級プロセスカラー印刷用途等の版材の品揃え要求が高まっているが、例えば段ボール印刷用途への低硬度化対応として可塑剤を配合し、低硬度化が試みられている。しかし可塑剤の配合は、前記記載と同様に水系インキへの耐性を低下させ、色調再現性に問題が発生する。更に、可塑剤の配合はゴム弾性を低下させる一つの要因と考えられ、高速印刷時、版のへたり、変形を伴い鮮明な画像再現性が得られないという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決するため鋭意研究、検討をした結果、少量の親水性基を含有するジエン系のポリマー、またはオリゴマーを親水性成分として用いることにより、水系インキへの耐性を向上し、さらには刷版の低硬度化を実現することができた。すなわち本発明は、(A)疎水性成分(B)親

水性成分、(C) 光反応性基を有する化合物および (D) 光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物において、親水性成分 (B) として少なくとも末端に $-COOM$ 基および/または $-SO_3M$ 基 (但し、Mはアミン、アンモニウム、アミノ化合物を示す。) を有する共役ジエン骨格のポリマーおよび/またはオリゴマーを含有することを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【0007】本発明において (A) 疎水性成分を形成する化合物としては、有機化合物の反応体であり、分子量が500以上であるポリマー、オリゴマーおよび脂肪酸またはその誘導体などがあり、ポリマーとして好ましくはガラス転移温度が5℃以下のポリマーであり、汎用エラストマーとして用いられるものが含まれる。例えば、1, 4-ポリブタジエン、1, 2-ポリブタジエン、アクリロニトリルゴム、ブタジエンアクリロニトリルゴム、クロロプレンゴム、ポリウレタンゴム、ブタジエンスチレンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ブタジエン-(メタ) アクリル酸コポリマー、ブタジエン-(メタ) アクリル酸-アクリルエステルコポリマー、シリコンゴム、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、等のような版にゴム弾性を与えるポリマーや、ポリメチル (メタ) アクリレート、ポリエチル (メタ) アクリレート、ポリイソプロピル (メタ) アクリレート、ポリ n-ブチル (メタ) アクリレート等のアクリル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルやこれらの共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等のような版に硬度や安定性を与えるポリマーを挙げることができ、これらを単独または必要に合わせて複数組み合わせてもよいがこれらに限定するものではない。また、ポリマーは反応性を持たせるため必要に応じて変性しても良く、モノマーや架橋剤と、またはポリマー同志で反応できるように変性することも可能である。

【0008】次に (B) 親水性成分とは主として親水性ポリマーおよび/またはオリゴマー類 (以下親水性ポリマーという) であり、親水性基を有し水に可溶または分散または膨潤する化合物である。本発明において用いられる親水性ポリマーとしては、少なくとも末端に $-COOM$ 基および/または $-SO_3M$ 基 (但し、Mはアミン、アンモニウム、アミノ化合物を示す。) を有する共役ジエン骨格のポリマーおよび/またはオリゴマーであり、共役ジエン骨格として、ポリブタジエン、ニトリル-ブタジエンコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、ポリイソプレン、及びポリクロロプレンが挙げられる。

【0009】前記Mで示されるアミン、アンモニウム、

アミノ化合物としては、エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、n-ジプロピルアミン、n-ジブチルアミン、トリエチルアミン、n-トリプロピルアミン、n-トリブチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アミノ基含有ポリブタジエン、アミノ基含有ニトリル-ブタジエンコポリマー、アミノ基含有スチレン-ブタジエンコポリマー、アミノ基含有ポリイソプレン、アミノ基含有ポリクロロプレン等のアミン、及びアミノ化合物が挙げられる。これらの中でも特に、アミン、及びアミノ化合物が好ましく、親水性ポリマーとしては、特にアミノ基含有ポリブタジエン、アミノ基含有ニトリル-ブタジエンコポリマー、アミノ基含有スチレン-ブタジエンコポリマー、アミノ基含有ポリイソプレン、アミノ基含有ポリクロロプレンが望ましく、さらには末端にアミノ基を持つものが望ましい。これらは、単独または必要に応じて複数組み合わせてもよいがこれらに限定されるものではない。

【0010】なお本発明において、前記親水性ポリマーとして、前記ポリマーとともに側鎖にカルボキシル基またはスルホン酸基を有するポリマーも含有されていてもよく、その少なくとも一部を中和するために使用される化合物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸アルカリ金属塩、カリウム-トートキサイド、ナトリウム-トートキサイド等のアルカリ金属のアルコキサイド、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の多価金属の水酸化物、アルミニウムイソプロポキไซด์を始めとする多価金属アルコキサイド等の金属化合物や前記アミン、アンモニウム、アミノ化合物等が挙げられる。

【0011】また、本発明における親水性ポリマーの分子量は約1000~30000が好ましいが、さらに1000~20000、特に1000~6000が望ましい。また親水性成分も同様に、これらの親水性ポリマーを単独または必要に応じて複数組み合わせてもよいがこれらに限定するものではなく、必要に応じてポリマー類を変性しても良い。

【0012】次に (C) 光反応性基を有する化合物としては、1分子中に1個のラジカル重合性エチレン基を持つモノマーおよび/またはオリゴマー (以下ラジカル重合性モノマーという) または1分子中に2個以上のラジカル重合性エチレン基を持つモノマーおよび/またはオリゴマー (以下架橋剤という) が用いられる。ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 α -ブチルスチレン、 α -メ

チルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*iso*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-ノニル(メタ)アクリレート、*n*-デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、*n*-トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、*n*-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、2,3-ジクロロプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*-*tert*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、*N,N*-ジエチルアクリルアミド、等が挙げられる。

【0013】また、架橋剤としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール

トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセロールアリロキシジ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパンジ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等のような1分子中に2個以上のラジカル重合性エチレン基を持つ化合物が挙げられるが、その他に1分子中にエチレン基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等、反応性の官能基を複数個持つ化合物も挙げられ、これら、単独または必要に応じて複数組み合わせてもよい。

【0014】次に(D)光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロロベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンジルイソプロピルケタール、アントラキノン、2-クロロアントラキノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン等が挙げられる。

【0015】本発明において、前記各成分の配合量としては、(A)疎水性成分が10~90重量%、好ましくは40~80重量%、特に望ましくは50~70重量%であり、(B)親水性成分が5~30重量%、好ましくは5~20重量%、特に望ましくは5~15重量%である。なお(B)親水性成分における親水性ポリマー中の-COOM基および/または-SO₃M基は酸当量で100~10000mg/10⁶g、好ましくは1000~5000mg/10⁶g、特に望ましくは1000~3000mg/10⁶g含有するのが好ましい。また(C)光反応性基を有する化合物は、5~60重量%、好ましくは15~40重量%、特に望ましくは20~30重量%であり、(D)光重合開始剤は0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%、特に望ましくは0.5~2重量%である。

【0016】なお本発明において、光架橋反応を抑制することなく、単に熱重合のみを防止するために、前記組成物以外に熱重合禁止剤を含有させても良い。有用な熱重合禁止剤として例えば、ハイドロキノン、ハイドロキ

ノモノエチルエーテル、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。また本発明において、前記組成物の他に必要に応じて可塑剤として、液状ポリブタジエンゴム、液状ポリアクリロニトリルブタジエンゴム、液状イソプレンゴム等の液状ゴムや、ポリビニルクロライド、塩素化ポリエチレン、等の比較的分子量のエラストマーを含有することができる。

【0017】以上かかる成分を含有する感光性樹脂組成物の相構造としては、疎水性成分が粒子状の分散相で親水性成分がその周りを取り囲み連続相となった構造、疎水性成分がコアで親水性成分がシェルとなったコアシェル粒子をさらに別の疎水性成分が連続相となった構造、親水性成分が粒子状の分散相となり疎水性成分が連続相となった構造、疎水性成分と親水性成分のいずれもが連続相でお互いに絡み合いモザイク状となった構造、疎水性成分と親水性成分が均一に相溶した構造、などが挙げられる。またこれらの構造で、親水性成分および連続相となった疎水性成分は未硬化の状態では化学的に架橋されていないことが好ましい。一方粒子状の疎水性成分は未硬化の状態では架橋されていても架橋されていなくてもかまわない。また、疎水性成分と親水性成分とはお互い化学的に結合されていても結合されていなくてもかまわない。

【0018】本発明感光性樹脂組成物の製造方法としては、エマルジョン重合やサスペンション重合によって粒子状のポリマーを得たり、ポリマーを粉砕するなどして得られた粒子状の分散相の成分を単独または連続相の成分と共にニーダーや押し出し機で混合し成形する方法、疎水性成分と親水性成分とを塊状のままニーダーや押し出し機で混練りし相分離・分散させ成形する方法、疎水性成分と親水性成分とを塊状のままニーダーや押し出し機で混練りし均一に相溶させ成形する方法など公知の方法が用いられる。また、親水性成分および疎水性成分のポリマーは予め重合させたものを用いても、感光性樹脂組成物の製造過程でモノマーを配合しそれを重合させても良い。とくに疎水性成分の粒子の周りに親水性成分を配置させるときはエマルジョン重合などがしばしば用いられる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下本発明組成物を得る好適な方法として一実施態様例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。まず(B)親水性成分として、末端カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンオリゴマーのカルボキシル基をジ-n-ブチルアミンで中和したオリゴマーを用い、(A)疎水性成分として塩素化ポリエチレンおよびブタジエンゴム、(C)光反応性基を有する化合物としてブタジエンオリゴアクリレート、(D)光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを用い、その他ハイドロキノモノメチルエーテル等

を溶媒に溶解、分散させ、加熱ニーダーを用いて混練し、その後溶媒を除去することによって本発明感光性樹脂組成物を得ることができる。なお得られた感光性樹脂組成物をヒートプレス機等で、ポリエチレンテレフタレートフィルムと、同じポリエステルフィルム上に主としてポリビニルアルコールからなるスリップコート層を積層したフィルム間で、ポリビニルアルコールコート層が感光性樹脂と接するように加熱加圧することにより印刷原版を得ることができる。

【0020】以上かかる構成よりなる本発明組成物は、要求される物性に応じて、原材料、構造、製造方法など適宜選択し、目的とする感光性樹脂版を得ることができる。例えば印刷用刷版に要求される物性としては、JIS A 硬度が30~80度、反発弾性率が20%以上であることが印刷特性上望ましい。本発明の感光性樹脂組成物はゴム弾性を有し、フレキシ印刷版として有用であり、耐インク性、インクの転移性耐刷性にも優れている。なお、本発明で用いられる感光性樹脂組成物は、主にフレキシ印刷版として有用であるが、フォトレジスト、サンドブラストにも適用でき、他に紫外線によって硬化するエラストマーとしての用途、例えば接着剤、フィルム、塗料、その他にも使用することができる。

【0021】

【実施例】以下、例を挙げて本発明を具体的に説明するが本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお実施例中、部とあるのは重量部を意味する。また本発明印刷版の硬度、反発弾性、水系インキに対する耐久性は、以下の方法で測定した。

硬度：JIS-K6301に準ずるスプリング式硬さ試験(A型)法により20℃で測定した。

反発弾性率： $\phi 10\text{mm}/\text{m}$ (重さ4.16g)の鋼鉄製ボールを20cmの高さより落下させ、跳ね戻る高さ(a)を読み取り、 $(a/20) \times 100\%$ 表示とした。

水系インキに対する耐久性：レリーフの凸部分を2cm×5cmに切り取り、最下部のポリエステルフィルムを付けたまま重量(b)を測定し、これを25℃の水に浸漬し、1日後付着した水を拭き取り直ちに重量(c)を測定し、式1により吸水率を求め、これを水系インキに対する耐久性の指標とした。

式1 吸水率(%) = $(c-b)/b \times 100$

【0022】実施例1

末端カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー(Hycar CTBN1300×9 宇部興産(株)製)100部をテトラヒドロフラン150部に溶解した溶液にジ-n-ブチルアミン7部を室温下で攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌することによって親水性ポリマー〔1〕を得た。上記親水性ポリマー〔1〕12部、疎水性ポリマーとして塩素化ポリエチレン(エラスレン301MA 昭和電工(株)製)46

部、ブタジエンゴム (BR 02LL 日本合成ゴム (株) 製) 14部、ブタジエンオリゴアクリレート (BAC-45 大阪有機 (株) 製) 27部、ベンジルジメチルケタール (イルガキュア651 チバガイギー (株) 製) 1部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部をトルエン67部、水6部に溶解、分散させ、加熱ニーダーを用いて70℃で混練し、脱泡後、得られた感光性樹脂組成物をヒートプレス機で100℃、100kg/cm²の圧力で、厚み125μmのポリエチレンテレフタレートフィルムと、同じポリエステルフィルム上に2μmのポリビニルアルコールを片面にコートしたフィルム間で、ポリビニルアルコールコート層が感光性樹脂と接するよう10秒間加熱加圧して厚さ2.8mmのシート (印刷原版) を作成した。

【0023】次に最上層のポリエステルフィルムを剥離して感光性樹脂層上にポリビニルアルコール膜を残し、画像を有するネガフィルムをその上に密着して水銀灯 (大日本スクリーン (株) 製) で照度25W/m²、3分間露光を行った。ネガフィルムを除いた後、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ (ベレックスNB-L 花王 (株) 製) 2重量%を含有する現像液で40℃、15分間ブラシによる現像を行ったところ、現像工程におけるスカムの発生量は非常に少なく、レリーフ深度1.0mmの画像パターンが得られた。この画像パターンは使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。また、得られたレリーフはインキの転移性も良く、鮮明な画像を示していた。さらに得られたレリーフの吸水率は1.0%で水系インキに対する耐久性が高いことが示唆された。また、得られたレリーフの絶乾硬度は50°Aであった。

【0024】実施例2

実施例1の親水性ポリマー〔1〕においてジ-n-ブチルアミン7部のかわりにトリ-n-ブチルアミン10部を用いた以外は全て実施例1と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところ、現像工程におけるスカムの発生量は非常に少なく、レリーフ深度1.5mmの画像パターンが得られた。また、得られたレリーフはインキの転移性も良く、鮮明な画像を示していた。さらに得られたレリーフの吸水率は1.1%で水系インキに対する耐久性が高いことが示唆された。また、得られたレリーフの絶乾硬度は48°Aであった。

【0025】実施例3

実施例1の親水性ポリマー〔1〕においてジ-n-ブチルアミン7部のかわりにN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート4部を用いた以外は全て実施例1と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところ、現像工程におけるスカムの発生量は非常に少なく、レリーフ深度1.1mmの画像パターンが得られた。また、得られたレリーフはインキの転移性も良く、鮮明な画像を示していた。さらに得られたレリーフの吸水率は1.0%で

水系インキに対する耐久性が高いことが示唆された。得られたレリーフの絶乾硬度は53°Aであった。

【0026】実施例4

実施例1の親水性ポリマー〔1〕のかわりに末端カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー100部と末端アミノ基含有アクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー (Hycar ATBN1300×16 宇部興産 (株) 製) 50部の塩を用いた以外は全て実施例1と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところ、現像工程におけるスカムの発生量は非常に少なく、レリーフ深度1.0mmの画像パターンが得られた。また、得られたレリーフはインキの転移性も良く、鮮明な画像を示していた。さらに得られたレリーフの吸水率は1.3%で水系インキに対する耐久性が高いことが示唆された。得られたレリーフの絶乾硬度は52°Aであった。

【0027】実施例5

実施例1の親水性ポリマー〔1〕のかわりに末端カルボキシル基含有ブタジエンオリゴマー (Hycar CTB2000×162 宇部興産 (株) 製) 100部と、末端アミノ基含有アクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー (Hycar ATBN1300×16 宇部興産 (株) 製) 40部の塩を用いた以外は全て実施例1と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところ、現像工程におけるスカムの発生量は非常に少なく、レリーフ深度2.0mmの画像パターンが得られた。また、得られたレリーフはインキの転移性も良く、鮮明な画像を示していた。さらに得られたレリーフの吸水率は0.8%で水系インキに対する耐久性が高いことが示唆された。得られたレリーフの絶乾硬度は52°Aであった。

【0028】比較例1

実施例1の親水性ポリマー〔1〕においてジ-n-ブチルアミン7部の添加を行わなかった以外は全て実施例1と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところ、レリーフ深度は0.6mmであり印刷版としての使用には適さなかった。

【0029】比較例2

実施例1の親水性ポリマー〔1〕においてジ-n-ブチルアミン7部のかわりに水酸化ナトリウム2部をイオン交換水6部に溶解した水溶液を用いた以外は全て実施例1と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところレリーフ深度は0.6mmであり印刷版としての使用には適さなかった。

【0030】比較例3

実施例1の親水性ポリマー〔1〕においてジ-n-ブチルアミン7部のかわりに水酸化マグネシウム2部を用いた以外は全て比較例2と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところレリーフ深度は0.3mmであり印刷版としての使用には適さなかった。

【0031】比較例4

実施例1の親水性ポリマー〔1〕のかわりに末端カルボキシル基含有ブタジエンオリゴマー（Hycar CT B2000×162 宇部興産（株）製）を用いた以外は全て実施例1と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところレリーフ深度は0.1mmであり印刷版としての使用には適さなかった。

【0032】比較例5

実施例1の親水性ポリマー〔1〕のかわりに末端アミノ基含有アクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー（Hy

car ATBN1300×16 宇部興産（株）製）を用いた以外は全て実施例1と同様に感光性樹脂原版を作製、現像を行ったところレリーフ深度は0.1mmであり印刷版としての使用には適さなかった。

【0033】参考例

実施例1～5と比較例1～5で得られたレリーフの現像速度、硬度、反発弾性率および吸水率を表1に示す。

【0034】

【表1】

	現像速度 (mm/15分)	硬度 (J7A)	反発弾性率 (%)	吸水率 (%)
実施例1	1.0	50	48	1.0
実施例2	1.5	48	43	1.1
実施例3	1.1	53	45	1.0
実施例4	1.0	52	48	1.3
実施例5	2.0	52	48	0.8
比較例1	0.6	52	45	1.6
比較例2	0.6	54	45	1.9
比較例3	0.3	54	45	1.9
比較例4	0.1	51	50	1.4
比較例5	0.1	52	47	1.0

【0035】

【発明の効果】以上、本発明の感光性樹脂組成物は、従来公知の感光性樹脂組成物に比べて、さらに水系現像性（現像速度等）が良くなり、かつ驚くべきことに水系インキに対する耐久性も高いという特長を有する。さらには画像再現性にも優れており、刷版の柔軟性も高いことから、段ボール印刷用途、高級プロセスカラー印刷用途などを始め広範囲の銘柄への対応も可能となる。また、

現像液中に流出する樹脂が凝集して生じるスカムの発生量も少なく、スカムが現像された刷版に付着し、印刷時に画像が乱れるといったトラブルも押さえることができる。さらに、この感光性樹脂版は水系で現像が可能であるため、現像液の廃液がpH調整、吸着剤や凝集剤の添加、微生物処理、といった公知の廃液処理技術により容易に処理できることも大きな特長の一つであり、産業界に寄与すること大である。